

⑫ 公開特許公報(A)

平2-75327

⑪ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成2年(1990)3月15日
B 01 D 53/36	1 0 3 Z	8516-4D	
53/34	1 2 0 D	8822-4D	
B 01 J 20/18		6939-4G	
F 01 N 3/02	3 0 1 G	7910-3G	
// B 01 J 23/46	3 1 1 A	8017-4G	
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)			

⑭ 発明の名称 自動車排気ガス浄化装置

⑮ 特 願 昭63-226070

⑯ 出 願 昭63(1988)9月9日

⑰ 発 明 者 南 充 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 ⑱ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 萼 優 美 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

自動車排気ガス浄化装置

2. 特許請求の範囲

排気系に、排気ガス中の有害成分の浄化触媒を配置し、該触媒の上流側に、吸着材としてY型ゼオライトまたはモルデナイトを配置したことを特徴とする自動車排気ガス浄化装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、自動車排気ガス浄化装置に関する。
 (従来技術)

自動車の排気ガス浄化のため、ベレットあるいはモノリス型の触媒が使われている。排気ガス中の有害成分(HC、CO、NO_x)のうち、特にHCの触媒による浄化は、排気ガス温度の影響が強く、貴金属触媒を使用する場合でも、一般に300℃以上の温度を必要とする。従って、エンジン始動直後等、排気ガス温度の低い時にはHCは触媒によって浄化され難い。しかも、

エンジン始動直後には大量のHCが排出されるため、この排気ガスの温度が低い時のHC(以下、コールドHCという)のエミッション全体に占める割合は大きい。従って、コールドHCの排出を抑制することが課題となっていた。エンジンからのHC排出量を低減するためにエンジン制御を行う方法も採られているが、これはエンジン本来の性能が低下することになり好ましくない。

上記の問題を解決するためのものとして、実開昭62-5820号公報、及び特開昭57-159908号公報には、低温時に排気ガス中のHCを吸着する排気ガス浄化装置が提案されている。このうち、実開昭62-5820号は、吸着材と触媒とを併用し、低温時に排出されるHCを吸着材に吸着させ、高温時に吸着材から離脱したHC及びエンジンから排出されるHCを触媒により浄化するものである。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記従来技術の排気ガス浄化装置

において吸着材として提案されている材料は、 γ -アルミナ、多孔質ガラス、活性炭、シリカゲル等であり、これらの材料では十分な吸着性能が得られていなかった。特に、これらの吸着剤は高温時においては吸着性能が著しく低下するため、吸着性能が低下し始める温度と触媒による浄化が可能になる温度との間に排気ガス温度があるときには、HCは吸着材による吸着も触媒による浄化もされずに排出されてしまうことになる。このため、目的とするHC浄化性能が得られないという問題がある。

従って、本発明は、低温時に排出されるHCを吸着材に吸着させ、高温時に吸着材から離脱したHC及びエンジンから排出されるHCを触媒により浄化する排気ガス浄化装置において、触媒による浄化が可能になる温度に至るまでの吸着材のHC吸着性能を大幅に改善し、自動車のエンジン性能を低減することなく、優れたHC浄化性能が得られる排気ガスの浄化装置を提供することを目的とする。

点から研究を進めた結果、モルデナイト及びY型ゼオライトが最適であることを見出した。

このようなモルデナイト及びY型ゼオライトの特徴を示すために、下記の試験を行った。

HC吸着性能試験

モルデナイト、Y型ゼオライト、X型ゼオライト及びアルミナ・シリカ及び活性炭のHC吸着性能を比較するために、各々の吸着材に C_3H_8 1000 ppm/N₂ バランスのガスを通過させ、吸着率を求めた。結果を第4図のグラフに示す。グラフより明らかなように、モルデナイト及びY型ゼオライトはアルミナ・シリカ、活性炭に比べて C_3H_8 吸着性能が高く、特に高温側での吸着性能は非常に優れている。

耐久後の C_3H_8 吸着性能試験

モルデナイト、Y型ゼオライト及びX型ゼオライトについて、800℃で5時間耐久した後の C_3H_8 吸着性能を測定した。結果を第5図のグラフに示す。グラフより明らかなように、モルデナイト及びY型ゼオライトの耐久後の C_3H_8 吸着

本発明者は、HC吸着性能の高い吸収材について鋭意研究を重ねた結果、ゼオライトが比較的高い温度まで高いHC吸着性能を有することを見出した。さらに、ゼオライトの中でも、特にモルデナイト及びY型ゼオライトがHC吸着性能が良好であり、耐久後にも優れた吸着性能を有することを確認した。

(課題を解決するための手段)

本発明の自動車の排気ガス浄化装置は、排気系に、排気ガス中の有害成分の浄化触媒を配置し、該触媒の上流側に、吸着材としてY型ゼオライトまたはモルデナイトを配置したことを特徴とする。

ゼオライトは、天然及び合成のものを合わせて数十種類が発見または調製されており、それぞれ性質が大きく異なる。本発明においては、常温ないし比較的高い温度までHC吸着性能が充分高いこと、及び高温下で長期間使用した後にもHC吸着性能が低下せず、充分な耐久性を有することが要求されることから、これらの観

性能は、X型ゼオライトに比べて非常に高い。

これらの試験により、モルデナイト及びY型ゼオライトが自動車の排気ガス浄化装置における吸着材として優れた材料であることがわかる。

本発明の排気ガス浄化装置において、浄化触媒としては、酸化触媒または三元触媒等、従来排気ガスの浄化に使用されている触媒を使用することができる。三元触媒を使用するのが好ましい。

浄化触媒及び吸着材は、モノリス型、ペレット型、フォーム型、メッシュ型等、いずれの形態としても良い。

好ましくは、吸着材のさらに上流側に活性炭を配置する。

さらに好ましくは、吸着材の上流側に活性炭を設け、且つ、活性炭の上流側の排気管と下流側の排気管とを連絡するバイパスを設け、排気ガスが所定の温度となるまでは、排気ガスが活性炭及び吸着材を経て触媒コンバータに導入されるようにし、排気ガスが所定の温度を超える

と、排気ガスがバイパスを通過して吸着材に入り、その後触媒コンバータに導入されるような構成とすると良い。このような構成とすることにより、活性炭が高温に曝されて破壊されるのを防ぐことができ、また、排気系に圧力損失が生じるのを防ぐことができる。この場合、所定の温度は、100 ~ 300 °C の範囲内の適当な温度とするのが好ましい。さらに、圧力損失を低減するために、吸着材の位置にもバイパスを設け、排気ガス温度が300 °C 以上となったとき、排気ガスが直接触媒コンバータに導入されるようにしてもよい。

(作用)

本発明の自動車排気ガス浄化装置によれば、吸着材が常温ないし比較的高い温度に到るまで優れた吸着能を示すため、排気ガスの温度が約300 °C 未満である時には排気ガス中のHCが吸着材に良好に吸着され、約300 °C 以上になると、吸着材から離脱したHC及びエンジンから排出されたHCが触媒により浄化される。

を水及び硝酸と共にボールミリングすることによりウォッシュコートスラリーを作り、そして断面積1 in² 当たり約400 の流路を含む1.3 ℓのコーディエライトのモノリス型担体を該ウォッシュコートスラリー中に浸漬した。該スラリーより引き上げたのち、圧縮空気でモノリス型担体のセル内の過剰液を吹き去り、このモノリス型担体を乾燥して遊離の水を除去し、そして500 °C で1時間焼成してモノリス型担体上にアルミナをコートした担体を得た。

次に、この担体をジニトロロジアンミン白金の硝酸酸性水溶液に浸漬し、乾燥後、200 °C で1時間焼成して1.0 g/ℓの白金を担持した。続いて該白金触媒を塩化ロジウム水溶液に浸漬し、乾燥後、200 °C で1時間焼成し、該担体上にロジウム0.1 g/ℓ担持して白金-ロジウム触媒2を調製した。

次に、吸着材3の製造方法を説明する。

H⁺イオン置換型モルデナイトと粘土鉱物を混ぜ、成形、乾燥して、直径3 mm × 長さ3 mmの

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

第1図は本発明の一実施例の排気ガス浄化装置1を示す図である。

該排気ガス浄化装置1は、排気系にモノリス型触媒コンバータ2が設けられ、該触媒コンバータ2の上流側にペレット状の吸着材3を充填したトラッパ4が設けられている。

該排気ガス浄化装置1において、排気ガス5の温度が300 °C 未満のときにはHCがトラッパ4内の吸着材3に吸着され、300 °C 以上となると吸着材3から離脱して触媒コンバータ2内へ流入し、触媒2'により浄化される。

触媒コンバータ2に充填する触媒2'は特に限定されないが、本例の場合、次の方法により製造したものを用いた。

まず、アルミナ100部、アルミナゾル(10 wt%) 140部と市販の硝酸アルミニウム水溶液14部と

ペレットを得た。得られたペレット1ℓを、トラッパ4に充填する。

実施例2

モルデナイトの代わりにY型ゼオライト(Cu⁺イオン置換型)を使用する以外は、実施例1と同様の方法により、排気ガス浄化装置を製造した。

実施例3

第2図は、本発明の他の実施例の排気ガス浄化装置1'を示す断面図である。

該排気ガス浄化装置1'は、排気系にモノリス型触媒コンバータ2を設け、その上流側にモルデナイトをコーティングしたモノリス型吸着材6を収納したトラッパ7を設け、さらにその上流側に活性炭8を充填したトラッパ9を設けてなる。

触媒コンバータ2及びトラッパ7及び9は排気管17により連絡されており、トラッパ9の入口近傍及び出口近傍の排気管17に開口するバイパス10が、該排気管17に並列に設けられて

いる。排気管17内のトラッパ9の入口近傍には、温度感知センサ11が取り付けられている。トラッパ9の入口とバイパス10の入口の会合部には切り替え弁15が設けられ、連結棒16でダイヤフラム14と連結されている。

本実施例の排気ガス浄化装置1'の触媒コンバータ2の触媒2'は、実施例1と同様のものを用いた。モノリス型吸着材6は、コーディエライトのモノリス型担体を該モルデナイトを含むスラリーに浸漬することにより、モルデナイト120 g/lコートさせたモノリス型吸着材を得、これをトラッパ7内に収納することにより製造される。

本実施例の排気ガス浄化装置1'においては、排気ガス温度が150℃未満のときは、電磁弁13は閉じており、連結棒16が押し出され、切り替え弁15がバイパス10の入口を閉じて排気ガスをトラッパ9に流す状態となっている。温度感知センサ11が150℃を検出すると、この温度感知センサ11の信号を受けた制御装置12は、電磁

弁13を開き、これにより吸気負圧がダイヤフラム14に通じて連結棒16が引き上げられ、切り替え弁15が回転してトラッパ9の入口が閉じられる。従って、排気ガスは、排気ガス温度150℃未満では活性炭8を充填したトラッパ9、モノリス型吸着材6を充填したトラッパ7を経て触媒コンバータ2に導入され、150℃以上ではバイパス10を通して直接トラッパ7へ入った後、触媒コンバータ2に導入される。このため、活性炭8が高温に曝されて破壊されることなく、且つ排気系の圧力損失が低い状態で、HCを活性炭または吸着材に吸着させ、触媒2'により浄化することができる。また、低温時のHC吸着性能は、モルデナイトより活性炭の方が良好であるため、本実施例の装置のHC浄化性能は、モルデナイトと触媒コンバータのみを含む装置のHC浄化性能に比べて、さらに良好である。

比較例1

吸着材としてモルデナイトの代わりにX型ゼ

オライト (Na⁺イオン置換型) を使用する以外は、実施例1と同様の方法により、排気ガス浄化装置を製造した。

比較例2

モルデナイトの代わりにアルミナを使用する以外は、実施例1と同様の方法により、排気ガス浄化装置を製造した。

試験例1

実施例1及び2、並びに比較例1及び2の排気ガス浄化装置のHC浄化性能を比較するために、各々の装置をエンジンベンチにて3000rpm、入ガス温度800℃で100時間耐久したものに、エンジンベンチにてコールドスタート評価(始動→アイドル→加速→60km/時間走行)を実施した。結果を第3図のグラフに示す。グラフ中、HC浄化性能の値は、比較例2のHC浄化率を1として、その相対値として表わしてある。グラフより明らかなように、吸着材としてモルデナイト、Y型ゼオライトを使用した実施例1及び2の装置は、X型ゼオライト及びアルミナを

使用した比較例1及び2の装置に比べてHC浄化性能が著しく良好である。

試験例2

実施例3の排気ガス浄化装置のHC浄化性能を、モノリス担体 1.7 l に Pt/Rh = 1.5/0.15 g/l を担持したモノリス触媒を収納したコンバータのHC浄化性能と比較した。

コールドスタート評価(始動→アイドル→加速→60km/時間走行)を実施したところ、実施例のHC排出量は、比較例2の排出量に比べて、52%低下した。これより、実施例3の浄化性能が非常に良好であることがわかる。

(発明の効果)

本発明の排気ガス浄化装置は、触媒の上流側に吸着材としてのY型ゼオライト及びモルデナイトが配置されているため、排気ガス温度が低い領域ではHCが良好に吸着され、高温になると触媒により浄化される。Y型ゼオライト及びモルデナイトの吸着性能は従来の吸着材に比べて非常に高いため、装置の浄化性能が著しく向

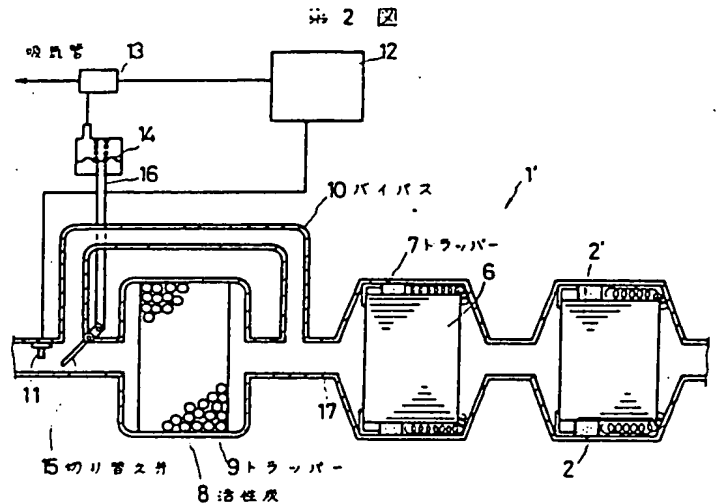
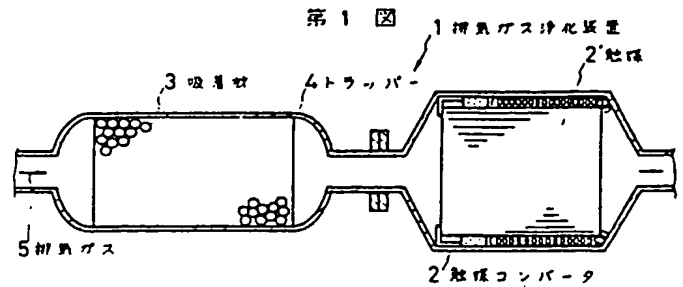
上し、しかもこれまで行われていたエンジン側でのコールドHC低減対策が不要となるため、エンジン性能も向上する。

4. 図面の簡単な説明

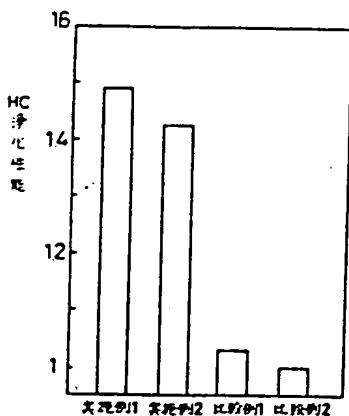
第1図は本発明の一実施例の排気ガス浄化装置を示す断面図、第2図は本発明の他の実施例の排気ガス浄化装置を示す断面図、第3図は本発明及び比較例の排気ガス浄化装置のHC浄化性能を示すグラフ、第4図は本発明で使用する吸着材と従来例の吸着材のC₃H₆吸着性能を示すグラフ、第5図は本発明で使用する吸着材と従来例の吸着材の耐久後のC₃H₆吸着性能を示すグラフである。

- 1, 1' ... 排気ガス浄化装置
2 ... 触媒コンバータ 3 ... 吸着材
8 ... 活性炭 10 ... バイパス
11 ... 温度感知センサ 15 ... 切り替え弁

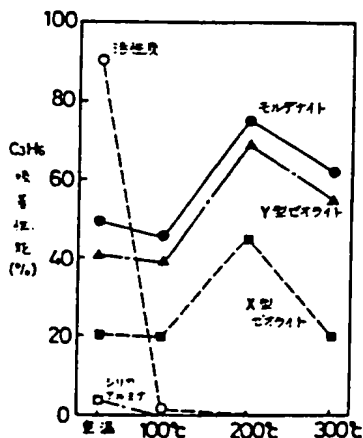
特許出願人 トヨタ自動車株式会社
代理人 (弁理士) 専 優美
(ほか2名)



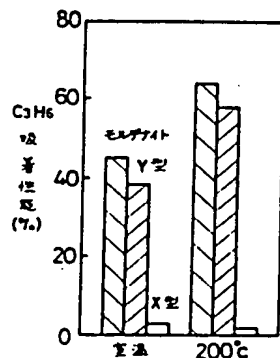
第3図



第4図



第5図



手続補正書 (自発)

昭和63年12月21日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第226070号

2. 発明の名称

自動車排気ガス浄化装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 愛知県豊田市トヨタ町1番地
名称 (320) トヨタ自動車株式会社
代表者 佐々木 繁郎

4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書第9頁第19行目の「H⁺イオン置換型モルデナイト」とを「H⁺イオン置換型モルデナイト(車ソー製)」と補正する。

特許庁
63.12.22